

Abstract of CN1421508

The present invention discloses the catalytic cracking process of paraffin-base crude oil with mixed residual oil. In the process, the paraffin-base crude oil with mixed residual oil of 1-35 wt% after being preheated is made to contact with phosphoric catalyst in a riser or fixed fluidized bed reactor. The phosphoric catalyst comprises Y-type molecular sieve with or without MEI structure molecular sieve and/or beta-type molecular sieve 10-60 wt%, clay 0-75 wt%, two types of alumina 10-60 wt%, phosphorus 0.7-7.0 wt% accounted in P_2O_5 and RE 0-20 wt% accounted in RE_2O_3 . The phosphoric catalyst is prepared through mixing, roasting at 500 deg.c or spraying drying, processing with phosphoric solution and other steps. The said process can reduce the olefin content in gasoline fraction.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140183.4

[43] 公开日 2003 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 1421508A

[22] 申请日 2001.11.29 [21] 申请号 01140183.4

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

[72] 发明人 张剑秋 田辉平 达志坚 许明德
宗保宁 罗一斌 张久顺 何鸣元
龙 军

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 掺炼渣油的石蜡基原料油的催化裂化方法

[57] 摘要

本发明公开了一种掺炼渣油的石蜡基原料油的催化裂化方法,该方法是在常规裂化反应条件下,将掺加 1—35 重%减压渣油的石蜡基原料油经预热后在提升管或固定流化床反应器内与一种含磷催化剂接触,所说的含磷催化剂是由 10—60 重%的 Y 型分子筛或 Y 型分子筛与 MFI 结构分子筛和/或 β 分子筛、0—75 重%的粘土、10—60 重%的两种氧化铝、以 P_2O_5 计的 0.1—7.0 重%的磷和以 RE_2O_3 计的 0—20 重%的稀土组成的,并且是将含磷溶液处理后的分子筛,或与不与未经磷溶液处理的分子筛混合,再与粘土和双铝粘结剂混合,于 500℃焙烧或喷雾干燥后经含磷溶液处理制备得到的。该方法可以降低汽油馏分中的烯烃含量。

ISSN 1008-4274

1、一种掺炼渣油的石蜡基原料油的催化裂化方法，是在常规裂化反应条件下，将掺加1-35重%减压渣油的石蜡基原料油经预热后在提升管或固定流化床反应器内与一种含磷的烃类裂化催化剂接触，其特征为所说的含磷的烃类催化剂是：

(1)由10-60重%的Y型分子筛或Y型分子筛与MFI结构分子筛和/或β分子筛、0-75重%的粘土、10-60重%的两种氧化铝、以 P_2O_5 计的0.1-7.0重%的磷和以 RE_2O_3 计的0-20重%的稀土组成；

(2)其制备方法如下：将Y型分子筛或Y型分子筛与具有MFI结构的分子筛和/或β分子筛用含磷化合物溶液进行处理，干燥，350-750℃焙烧0.1-8小时后，将其与双铝粘结剂、粘土混合，或者将其与未经磷溶液处理的上述分子筛及双铝粘结剂、粘土混合，均质后经500℃焙烧0.5-6小时或喷雾干燥，洗涤，过滤，再用含磷化合物溶液后处理，干燥。

2、按照权利要求1所说的裂化方法，其特征在于所述的常规裂化操作条件为480-550℃、130-350Kpa、重量空速1-150小时⁻¹、剂油比4-15。

3、按照权利要求1所说的裂化方法，其特征在于所述的含磷催化剂中Y型分子筛选自HY、REY、REHY、USY、REUSY、REDASY中的一种或多种的混合物。

4、按照权利要求3所说的裂化方法，其特征在于所述的含稀土的Y型分子筛的稀土含量以 RE_2O_3 重量计为0.5-20%。

5、按照权利要求1所说的裂化方法，其特征在于所述的含磷催化剂中MFI结构分子筛选自ZSM-5或与其同属MFI结构中的一种或多种的分子筛。

6、按照权利要求1所说的裂化方法，其特征在于所述的含磷催化剂中使用多种分子筛时，具有MFI结构的分子筛与Y型分子筛的重量比为0.025-1；β分子筛与Y型分子筛的重量比为0.025-0.8。

7、按照权利要求1所说的裂化方法，其特征在于所述的含磷催化剂中粘土是包括高岭土、多水高岭土、蒙脱土、膨润土等在内的裂化催化剂基质常用粘土。

8、按照权利要求1所说的裂化方法，其特征在于所述的含磷催化剂的两种氧化铝是分别来自拟薄水铝石和铝溶胶的氧化铝的混合物，它们各自占催化剂重量的6-40%和4-20%。

9、按照权利要求8所述的裂化方法，其特征在于所述的拟薄水铝石中可含有以拟薄水铝石干基重量为基准、以 RE_2O_3 计的0-40%的稀土。

10、按照权利要求1所述的裂化方法，其特征在于所述的拟薄水铝石和铝溶胶的混合物。

11、按照权利要求1所述的裂化方法，其特征在于所述的拟薄水铝石的全部或部分经过如下的酸化和老化处理：将拟薄水铝石和水打浆，加入以 RE_2O_3 计，占拟薄水铝石重量 0-40% 的稀土化合物或其溶液，搅拌均匀后，用酸铝重量比为 0.15-0.50 的盐酸酸化，于 40-90℃ 老化 0.5-5 小时。

12、按照权利要求1所述的裂化方法，其特征在于所述的拟薄水铝石的全部或部分经过如下的酸化和老化处理：将粘土和拟薄水铝石混合加水打浆后，加入以 RE_2O_3 计，占拟薄水铝石重量 0-40% 的稀土化合物或其溶液，搅拌均匀后，用酸铝重量比为 0.15-0.50 的盐酸酸化，于 40-90℃ 老化 0.5-5 小时。

13、按照权利要求1所述的裂化方法，其特征在于用含磷化合物溶液处理分子筛的方法是：将分子筛在与其干基重量比为 0.5-3.0、单质磷含量为 0.05-5.0% 的含磷化合物溶液中于 4-80℃ 下浸渍或搅拌 1-8 小时后，100-120℃ 干燥 1-10 小时，重复一次或多次至干燥后分子筛中的磷含量以 P_2O_5 计为 0.05-10 重%。

14、按照权利要求1所述的裂化方法，其特征在于所述的用含磷化合物溶液后处理的过程是：将所得的焙烧或喷雾干燥产物在与其干基重量比为 0.5-4.0、单质磷含量为 0.1-2.0% 的含磷化合物溶液中搅拌 1-8 小时或在滤机上进行与含磷化合物溶液的交换与吸附后，100-120℃ 干燥 1-10 小时。

15、按照权利要求1所述的裂化方法，其特征在于所述的含磷化合物选自正磷酸、亚磷酸、磷酸酐、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、亚磷酸铵、磷酸铝之中一种或多种的混合物，浓度以单质磷重量计为 0.05-5.0%。

掺炼渣油的石蜡基原料油的催化裂化方法

技术领域

本发明是关于一种石油烃的裂化方法，更进一步说是关于一种掺炼渣油的石蜡基原料油的催化裂化方法。

背景技术

烯烃作为一种较活泼的烃类，不但挥发进入大气后会发生光化学反应而生成臭氧，使环境受到严重污染，而且它的存在会影响汽油的安定性和发动机的使用。因此，各国对汽油中烯烃含量的重视日益增加，不少国家的汽油标准中已对汽油中的烯烃含量作出限制。美国、日本和欧洲各国近年来均相继把颁布了新的汽油标准，其中，美国在1990年通过的清洁空气法的基础上，新配方汽油已经经过了简单模型到复杂模型第一阶段的变化，要求汽油中硫、芳烃和烯烃含量不大于1990年美国炼油工业基准水平，从2000年1月起执行的联邦新配方汽油第二阶段标准，进一步对汽油的氮氧化物、有毒物、VOC挥发性有机物排放进行限制。

我国汽油调和组分中80%以上是FCC汽油，而FCC汽油的烯烃含量很高，一般高达40-50v%，这是我国商品汽油中烯烃含量高的主要原因。所以，降低我国FCC汽油馏分中的烯烃含量是降低我国商品汽油中烯烃含量的一条重要而现实的途径。

我国为了满足新配方汽油的要求，迫切需要降低产物汽油中烯烃含量的技术，石蜡基原油在我国原油中占有很大比例，石蜡基原油催化裂化汽油的烯烃含量较高。开发适合石蜡基原料的催化裂化降低汽油烯烃含量的方法是符合国情、具有普遍意义的。而迄今为止，未见针对掺炼渣油的石蜡基原料油，以降低产物汽油中烯烃含量的催化裂化方法的报道。

发明内容

本发明的目的是提供一种可以用于掺炼渣油的石蜡基原料油、降低产物汽油烯烃含量的催化裂化方法。

本发明提供的方法是在常规裂化条件下,将掺加 1-35 重%渣油的石蜡基原料油经预热后在提升管或固定流化床反应器内与一种含磷的烃类裂化催化剂接触。

在本发明提供的方法中,所说的常规的裂化条件为 480-550°C、优选 500-535°C, 130-350Kpa、优选 130-250Kpa、重量空速 1-150 小时⁻¹, 优选 3-80 小时⁻¹, 剂油比 4-15、优选 5-10 的条件。

在本发明提供的方法中,所说的含磷的烃类裂化催化剂在申请号为 00109377 的申请文件中公开,具体地说,该含磷的烃类裂化催化剂是由 10-60 重%的 Y 型分子筛或 Y 型分子筛与 MFI 结构分子筛和/或 β 分子筛、0-75 重%的粘土、10-60 重%的两种氧化铝、以 P_2O_5 计的 0.1-7.0 重%的磷和以 RE_2O_3 计的 0-20 重%的稀土组成。

在本发明提供的方法中,所说的含磷烃类催化剂中所说的 Y 型分子筛选自 HY、REY、REHY、USY、REUSY、REDASY 中的一种或多种的混合物。其中所说的含稀土的 Y 型分子筛的稀土含量以 RE_2O_3 计为 0.5-20 重%。

在本发明提供的方法中,所说的 MFI 结构分子筛选自 ZSM-5 或与其同属 MFI 结构中的一种或多种的分子筛,如 CN1052290A、CN1058382A、CN1147420A、CN1194181A 中所公开的。

在本发明提供的方法中,所说的含磷烃类催化剂中使用多种分子筛时,具有 MFI 结构分子筛与 Y 型分子筛的重量比应为 0.025-1, 优选 0.1-0.5; β 分子筛与 Y 型分子筛的重量比应为 0.025-0.8。

在本发明提供的方法中,所说的含磷烃类催化剂中,粘土是裂化催化剂基质常用的粘土,如高岭土、多水高岭土、蒙脱土、膨润土等。

所说的两种氧化铝是分别来自拟薄水铝石和铝溶胶的氧化铝的混合物。其中来自拟薄水铝石的氧化铝占催化剂重量的 6-40%, 最好 15-25%; 来自铝溶胶的氧化铝占催化剂重量的 4-20%, 最好 6-12%。拟薄水铝石中可含有以拟薄水铝石干基为基准、以 RE_2O_3 计的 0-40 重%的稀土。

在本发明提供的方法中,所说的含磷烃类催化剂是按照下述方法制得的:将 Y 型分子筛或 Y 型分子筛与具有 MFI 结构的分子筛和/或 β 分子筛用含磷化合物溶液进行一次或多次处理,使分子筛上的磷含量达到预期值,干燥,经

350-750℃焙烧 0.1-8 小时后, 将含磷分子筛与双铝粘结剂、粘土混合, 或者将含磷分子筛与未经磷溶液处理的上述分子筛及双铝粘结剂、粘土混合, 均质后经 500℃焙烧 0.5-6 小时或喷雾干燥, 然后洗涤, 过滤, 再用含磷化合物溶液后处理, 干燥后即得含磷烃类催化剂。

所说的双铝粘结剂是拟薄水铝石和铝溶胶的混合物, 其中全部或部分拟薄水铝石需经过酸化和老化处理。具体的处理方法是: 将拟薄水铝石和水打浆, 加入以 RE_2O_3 计、占拟薄水铝石重量 0-40% 的稀土化合物或其溶液, 搅拌均匀后, 用酸铝重量比为 0.15-0.50 的盐酸酸化, 于 40-90℃老化 0.5-5 小时。拟薄水铝石酸化和老化处理的方法还可以是将粘土和拟薄水铝石混合加水打浆后, 加入稀土化合物或其溶液搅拌均匀后, 用盐酸酸化, 然后老化。其中的稀土加入量可根据 Y 型分子筛中是否含稀土及其含量而调节, 浆液中的稀土应保证最终催化剂中的稀土含量达到预定值。

上面所说的用含磷化合物溶液处理分子筛的方法是: 将分子筛在与其干基重量比为 0.5-3.0、单质磷含量为 0.05-5.0% 的含磷化合物溶液中于 4-80℃下浸渍或搅拌 1-8 小时后, 100-120℃干燥 1-10 小时。如此重复一次或多次。干燥后分子筛中的磷含量以 P_2O_5 计为 0.05-10 重%。

上面所说的用含磷化合物后处理的过程是将所得焙烧或喷雾干燥产物在与其干基重量比为 0.5-4.0、单质磷含量为 0.1-2.0% 的含磷化合物溶液中搅拌 1-8 小时或在滤机上进行与含磷化合物溶液的交换与吸附后, 100-120℃干燥 1-10 小时。

所说的含磷化合物为磷的水溶性化合物, 包括正磷酸、亚磷酸、磷酸酐、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、亚磷酸铵、磷酸铝等, 其中以磷酸及其铵盐为最好, 该铵盐也可以用磷酸与氨水配制而成。含磷化合物溶液的浓度以单质磷计为 0.05-5.0 重%。

在本发明提供的方法中, 所采用的含磷烃类催化剂是将含磷化合物通过饱和和浸渍或吸附的方法附着在分子筛的表面, 然后经热处理使磷与分子筛表面铝发生作用而制得。分子筛中磷的加入改变了催化剂表面的酸性位分布, 使催化剂在加强降低汽油馏分的烯烃氢转移反应发生的同时, 保持较低的焦炭产率, 并且与磷的后处理相配合, 使磷在催化剂中达到较佳分布。

本发明提供的方法适合于残炭值为 2.0-6.0 重%的减压渣油与石蜡基原油的混合原料。在本发明提供的方法中,预热后的原料在提升管或流化床反应器内与含磷的烃类裂化催化剂接触反应,反应产物与反应后的待生剂旋风分离后,待生剂先经汽提段提出它所吸附的烃,然后再进入再生器在 580-730°C,最好 650-700°C 下与空气接触烧焦再生,再生后的热再生剂再返回反应器与烃原料接触反复使用。反应产物通过分馏及吸收稳定系统分出 H_2-C_2 气体、液化气、汽油、柴油和重油。所得重油或柴油加重油可返回反应器再转化。

本发明提供的催化裂化方法,可以明显降低催化裂化汽油馏分中的烯烃含量,产品分布更好。

具体实施方式

下面的实例将对本发明提供的催化剂及其制备方法作进一步说明。

实例 1-13 说明本发明提供的方法中所使用的催化剂的制备过程。

实例 1

将 32 克 REHY 分子筛(RE_2O_3 含量 3.4 重%, Na_2O 含量 4.5 重%, 硅铝比为 5.6, 齐鲁催化剂厂生产)与 43.8 克 7.8 重%(以磷酸铵量计)的磷酸铵(化学纯)溶液混合后,搅拌 0.5 小时, 120 °C 下干燥 2 小时后,在 480 °C 下在空气中焙烧 40 分钟,取出粉碎。

向 41 克拟薄水铝石(固含量 34.8 重%, 山东铝厂生产)中加入 78 克水,搅拌均匀后,再称取 3.0 克的氯化稀土(内蒙古包头稀土厂生产, RE_2O_3 含量 46 重%, RE_2O_3 的组成为 La_2O_3 53.2%、 CeO_2 13.0%、 Pr_6O_{11} 13.0%、 Nd_2O_3 20.8%),溶于 10 克水,与拟薄水铝石溶液混合,搅拌 10 分钟后,称取 15 克 37 重%盐酸(化学纯,北京化工厂生产)逐滴加入混合液中,搅拌均匀。所得糊状物在 90 °C 下老化 1.5 小时。把粉碎后的含磷 REHY 分子筛与 2 克 MFI 结构分子筛(Na_2O 含量 3.0 重%, 硅铝比 30, 齐鲁催化剂厂生产)、39.4 克高岭土(固含量 85.0 重%, 中国高岭土公司工业产品)混匀后,与老化的拟薄水铝石及 24 克铝溶胶(含 Al_2O_3 21 重%, 齐鲁催化剂厂生产)混合均匀后,于 500 °C 下焙烧 2 小时。

将焙烧过的催化剂粉碎,过 20 目筛,过筛后在 60 °C 下分别在 20 倍于干基催化剂的 PH3-4 的水、氨水和脱阳水中进行洗涤,洗至 $Na_2O < 0.25\%$,过滤

后, 20-80℃下将滤饼在以单质磷计为 0.70 重%的磷酸溶液中处理 1 小时后, 120℃下干燥 2 小时, 即得含磷的 REHY 分子筛催化剂 A。

催化剂 A 的组成为: 高岭土 36.9%、来自拟薄水铝石的氧化铝 15.8%、来自铝溶胶的氧化铝 5.6%、Y 型分子筛 34.1%、MFI 结构分子筛 2.2%、 RE_2O_3 2.7%、 P_2O_5 2.7%。

实例 2

向 21 克 REY 分子筛 (RE_2O_3 含量为 19.5 重%, Na_2O 含量为 1.6 重%, 硅铝比为 5.4, 长岭催化剂厂生产) 中加入 32 克浓度为 4.1 重% (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵 (化学纯) 溶液, 搅拌混匀 2 小时, 120℃下干燥 2 小时后, 在 500℃下空气中焙烧 3 小时, 取出粉碎。

取 42.5 克拟薄水铝石, 加入 100 克水搅拌均匀后, 再加入 20 克 HCl, 搅拌均匀后, 将糊状物在 70℃下老化 2 小时。再把上述粉碎后的含磷 REY 分子筛、2 克 MFI 结构分子筛 (Na_2O 含量 3.0 重%, 硅铝比 30, 齐鲁催化剂厂生产)、20.1 克高岭土与老化后的拟薄水铝石及 51.3 克铝溶胶混合均匀后, 于 500℃下焙烧 2 小时。

与实例 1 中第 3 步骤同, 只是含磷溶液为含磷 0.30 重%的磷酸铵溶液, 得含磷的 REY 分子筛型催化剂 B。

催化剂 B 的组成为: 高岭土 25.5%、来自拟薄水铝石的氧化铝 22.1%、来自铝溶胶的氧化铝 16.1%、Y 型分子筛 25.2%、MFI 结构分子筛 3.0%、 RE_2O_3 6.0%、 P_2O_5 2.0%。

实例 3

向 22 克 USY 分子筛 (Na_2O 含量为 0.87 重%, 硅铝比为 6.8, 齐鲁催化剂厂生产) 中加入 30 克浓度为 1.85 重% (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵溶液, 搅拌混匀 4 小时, 120℃下干燥 2 小时后, 在 550℃下焙烧 30 分钟, 取出粉碎。

取 26 克拟薄水铝石, 加入 32 克水搅拌均匀, 搅拌 10 分钟后, 逐滴加入 10.5 克 HCl, 搅拌均匀后, 将糊状物在 70℃下老化 1.5 小时。接着把粉碎后的含磷 USY 分子筛、1 克 MFI 结构分子筛 (Na_2O 含量 3.0 重%, 硅铝比 30, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、30 克高岭土与上述老化后的拟薄水铝石及 30 克铝溶胶混在一起, 混匀后于 500℃下焙烧 2 小时。

与实例 2 中第 3 步骤同, 只是含磷溶液为单质磷为 0.15 重%的亚磷酸铵

溶液, 得含磷的 USY 分子筛型催化剂 C.

催化剂 C 的组成为: 高岭土 20.7%、来自拟薄水铝石的氧化铝 22.3%、来自铝溶胶的氧化铝 11.1%、Y 型分子筛 43.4%、MFI 结构分子筛 1.5%、 P_2O_5 1.0%。

实例 4

向 25 克 REUSY 分子筛 (Na_2O 含量为 1.2 重%, RE_2O_3 含量为 1.5 重%, 硅铝比为 6.8, 齐鲁催化剂厂生产) 中加入 45 克以磷酸铵量计, 浓度为 5.1 重% 的磷酸铵溶液, 搅拌 3 小时后, $120^\circ C$ 下干燥 2 小时后, 在 $600^\circ C$ 下空气中焙烧 2 小时, 取出粉碎。

取 21.7 克拟薄水铝石, 加入 42 克水搅拌均匀, 再加入 0.37 克氯化稀土, 搅拌 10 分钟后, 逐滴加入 10 克 HCl , 搅拌均匀后, 将糊状物在 $80^\circ C$ 下老化 1.5 小时。然后把上述粉碎后的含磷 REUSY 分子筛、3 克 MFI 结构分子筛 (Na_2O 含量 3.0 重%, 硅铝比 30, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、44.6 克高岭土与老化后的拟薄水铝石及 12 克铝溶胶混合均匀后, 于 $500^\circ C$ 下焙烧 4 小时。

与实例 1 的第 3 步相同, 只是含磷溶液为单质磷为 0.30 重% 的磷酸二氢铵溶液, 得到含磷 REUSY 分子筛型催化剂 D。

催化剂 D 组成为高岭土 48.8%、拟薄水铝石 9.8%、铝溶胶 3.2%、Y 型分子筛 31.7%、MFI 结构分子筛 3.9%、 RE_2O_3 0.7%、 P_2O_5 1.9%。

实例 5

将 50 克 NaY (Na_2O 含量 11 重%, 硅铝比为 5.6, 长岭催化剂厂生产) 在 1 升 0.15M 的氯化铵溶液在 $60^\circ C$ 下交换 1 小时, 过滤后的滤饼在 $550^\circ C$ 焙烧 2 小时得到 Na^+ 预交换度为 65% 的 $HNaY$ 。将其再按上述步骤交换两次, 得到 HY 分子筛。

23 克 HY 分子筛中加入 30 克以单质磷计, 含磷 1.7 重%、 $PH_4.5$ 的磷酸和氨水的混合液, 搅拌 6 小时, $120^\circ C$ 下干燥后, 在 $500^\circ C$ 下于空气中焙烧 1 小时, 取出粉碎。

按照实例 3 第 2 步中的相同方法制得相同重量的老化拟薄水铝石后, 将上述粉碎的含磷 HY 分子筛、2 克 β 分子筛 (Na_2O 含量 3.2 重%, 硅铝比 28, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、28.5 克高岭土、17.2 克铝溶胶和老化后的拟薄水铝石混合均匀后, 于 $500^\circ C$ 下焙烧 1.5 小时。

经与实例 1 中第 3 步相同的步骤后, 得含磷分子筛型催化剂 E。

催化剂 E 的组成为: 高岭土 38.0%、来自拟薄水铝石的氧化铝 14.2%、来自铝溶胶的氧化铝 5.7%、Y 型分子筛 36.1%、 β 沸石 3.1%、 P_2O_5 2.9%。

实例 6

分别向 8 克 REHY (RE_2O_3 含量为 3.4 重%, 长岭催化剂厂生产) 和 8 克 REY 分子筛 (RE_2O_3 含量为 19.5 重%, 齐鲁石化公司催化剂厂生产) 中加入 24 克浓度为 2.0 重% (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵溶液, 搅拌 5 小时, 120℃ 干燥 2 小时后, 600℃ 下在空气中焙烧 1 小时, 取出粉碎。

按实例 3 的第二步中所述方法制得 20 克老化拟薄水铝石将粉碎后的含磷 REHY 和 REY 分子筛 (RE_2O_3 19.5 重%, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、2 克 MFI 结构分子筛 (Na_2O 含量 3.2 重%, 硅铝比 33, 长岭催化剂厂生产)、30 克高岭土、老化后的拟薄水铝石及 40 克铝溶胶混合均匀后, 于 500℃ 下焙烧 2 小时。

与实例 1 的第 3 步相同步骤, 但含磷溶液为以单质磷计的浓度为 0.40 重% 的磷酸氢二铵, 得到含磷的混合分子筛型催化剂 F。

催化剂 F 的组成为: 高岭土 35.2%、来自拟薄水铝石的氧化铝 27.6%、来自铝溶胶的氧化铝 11.6%、Y 型分子筛 19.5%、MFI 结构分子筛 2.8%、 RE_2O_3 2.5%、 P_2O_5 0.8%。

实例 7

将 30 克 REHY 分子筛 (RE_2O_3 含量为 3.4 重%, 齐鲁石化公司催化剂厂生产) 与 45.3 克以单质磷计, 3.0 重% 的磷酸氢二铵溶液混匀后, 搅拌 6 小时, 于 120℃ 下干燥后, 在空气中 650℃ 下焙烧 2 小时后, 取出粉碎。

向 20 克拟薄水铝石中加入 40 克水, 搅拌均匀后, 加入 7 克 HCl, 搅拌 30 分钟后, 将酸化拟薄水铝石于 80℃ 下老化 2 小时。然后把上述粉碎后的含磷 REHY 分子筛、70.5 克高岭土与老化后的拟薄水铝石及 14.3 克铝溶胶混合均匀后, 500℃ 下焙烧 2.5 小时。

在与实例 2 中第 3 步相同步骤后, 得分子筛型催化剂 G。

催化剂 G 的组成为: 高岭土 57.6%、来自拟薄水铝石的氧化铝 6.7%、来自铝溶胶的氧化铝 2.9%、Y 型分子筛 27.9%、 RE_2O_3 0.9%、 P_2O_5 4.0%。

实例 8

将 36 克 USY 分子筛 (Na_2O 含量 0.87 重%, 硅铝比 6.8, 齐鲁石化公司催化剂厂生产) 与 49.8 克 6.5 重% (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵溶液混匀后, 继续搅拌 3 小时, 120°C 下干燥 2 小时, 接着在 500°C 下于空气中焙烧 1.5 小时后, 取出粉碎。

将 4 克 MFI 结构分子筛 (Na_2O 含量 3.0 重%, 硅铝比 30, 齐鲁石化公司催化剂厂生产) 与 12 克以单质磷计 1.1 重%、 $\text{PH}_4.5$ 的磷酸与氨水的混合液混匀后, 搅拌 6 小时, 于 120°C 下干燥后, 在空气中 700°C 下焙烧 2 小时后, 取出粉碎。

向 115 克拟薄水铝石中加入 230 克水, 搅拌均匀后, 依次加入 41 克盐酸, 搅拌 30 分钟后, 将酸化拟薄水铝石于 50°C 下老化 2.5 小时。然后把上述粉碎后的含磷 USY 分子筛、含磷 MFI 结构分子筛、2 克 β 分子筛 (Na_2O 含量 3.2 重%, 硅铝比 28, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、老化后的拟薄水铝石及 95 克铝溶胶混合均匀后, 500°C 下焙烧 3 小时。

与实例 1 中第 3 步相同步骤, 只是含磷溶液的浓度为以单质磷计 0.50 重% 的磷酸二氢铵溶液, 得含磷分子筛型催化剂 H。

催化剂 H 的组成为: 来自拟薄水铝石的氧化铝 38.2%、来自铝溶胶的氧化铝 19.0%、Y 型分子筛 34.3%、MFI 分子筛 3.8%、 β 沸石 1.9%、 P_2O_5 2.8%。

实例 9

将以单质磷计, 含磷 100 克/升的 450ml 磷酸二氢铵溶液加入 2 公斤 (干基重) 润湿的未经洗涤的 REHY 分子筛 (RE_2O_3 含量为 3.4 重%, 长岭催化剂厂生产) 后, 混匀搅拌 8 小时, 于 100°C 下干燥 2 小时, 接着在 500°C 下于空气中焙烧 2 小时。

在打浆罐中向 2.74 公斤的拟薄水铝石中加入 4 公斤水, 打浆 30 分钟后, 再加入 705 克 37 重% 的盐酸, 搅拌 1 小时后, 在 85°C 下老化 2 小时, 然后加入高岭土 1.86 公斤、水 2 公斤、铝溶胶 1.14 公斤, 打浆 30 分钟。

将焙烧 2 小时后的含磷稀土氢 Y 型分子筛与 200 克 MFI 结构分子筛 (Na_2O 含量 3.2 重%, 硅铝比 33, 长岭催化剂厂生产)、3 公斤水加入另一打浆罐, 打浆 2 小时后, 加入到第二步提到的打浆罐中, 再打浆均质 5 小时, 然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂于 60℃下在滤机上进行洗涤,并用以单质磷计含磷溶液浓度为 1.0 重%的磷酸氢二铵处理,过滤后,100℃下干燥,即得含磷分子筛催化剂 I。

催化剂 I 的组成为:高岭土 30.5%、来自拟薄水铝石的氧化铝 18.4%、来自铝溶胶的氧化铝 4.6%、Y 型分子筛 37.4%、MFI 结构分子筛 3.9%、 RE_2O_3 1.3%、 P_2O_5 3.9%。

实例 10

将以单质磷量计,含磷 150g/l 的 400ml 磷酸与氨水混合溶液加入 2.7 (以干基重计)公斤润湿的经洗涤的 REHY 分子筛(RE_2O_3 含量为 6.0 重%,齐鲁石化公司催化剂厂生产)后,混匀搅拌 5 小时,于 100℃下干燥 2 小时,接着在 500℃下于空气中焙烧 4 小时。

向打浆罐中加入 2 公斤高岭土,加入 4 公斤水后打浆,然后向打浆罐中加入 4.9 公斤的拟薄水铝石,打浆 2 小时后,加入 1.26 公斤 37 重%的盐酸,搅拌 1 小时后,在 75℃下老化 2 小时,然后加入铝溶胶 3.4 公斤,打浆 1 小时。

将焙烧 4 小时后的含磷 REHY 型分子筛与 300 克 MFI 结构分子筛(Na_2O 含量 3.0 重%,硅铝比 30,齐鲁石化公司催化剂厂生产)、4.5 公斤水加入另一打浆罐,打浆 2 小时后,加入到第 2 步提到的打浆罐中,再打浆均质 5 小时,然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂在 60℃下在滤机上用以单质磷计为 1.0 重%的磷酸溶液进行洗涤,过滤后,100℃下干燥,即得含磷分子筛催化剂 J。

催化剂 J 的组成为:高岭土 23.1%、来自拟薄水铝石的氧化铝 23.2%、来自铝溶胶的氧化铝 9.7%、Y 型分子筛 34.5%、MFI 结构分子筛 4.1%、 RE_2O_3 2.2%、 P_2O_5 3.2%。

实例 11

将以单质磷量计 150 克/升的 400ml 磷酸与氨水混合溶液加入 3.8 公斤(干基重)润湿的经洗涤的 REHY 分子筛(RE_2O_3 含量为 6.0 重%,齐鲁石化公司催化剂厂生产)后,混匀,继续搅拌 3 小时,于 100℃下干燥 2 小时,接着在 650℃下于空气中焙烧 3 小时。

向打浆罐中加入 6.5 公斤的拟薄水铝石,再加入 10 公斤水,打浆 2 小时后,加入 1.67 公斤 37 重%的盐酸,搅拌 2 小时后,在 65℃下老化 1 小时,

然后向打浆罐中加入 12.7 公斤铝溶胶打浆 1 小时,再加入 4 公斤高岭土,打浆 2 小时。

将焙烧 3 小时后的含磷 REHY 型分子筛与 250 克 MFI 结构分子筛 (Na_2O 含量 3.0 重%, 硅铝比 30, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、250 克 β 分子筛 (Na_2O 含量 3.2 重%, 硅铝比 28, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、6.5 公斤水加入另一打浆罐, 打浆 3 小时后, 加入到第 2 步提到的打浆罐中, 再打浆均质 4 小时, 然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂在 60°C 下在滤机上用以单质磷计为 0.80 重% 的磷酸溶液进行洗涤, 过滤后, 100°C 下干燥, 即得含磷分子筛催化剂 K。

催化剂 K 的组成为: 高岭土 26.4%、来自拟薄水铝石的氧化铝 17.5%、来自铝溶胶的氧化铝 20.7%、Y 型分子筛 27.7%、MFI 结构分子筛 1.9%、 RE_2O_3 1.8%、 β 沸石 1.9%、 P_2O_5 2.1%。

实例 12

将以单质磷量计, 含磷 150g/l 的 540ml 磷酸与氨水混合溶液加入 4 公斤 (以干基重计) 润湿的经洗涤的 REHY (RE_2O_3 含量为 3.4 重%, 长岭催化剂厂生产) 分子筛后, 混匀搅拌 2 小时, 于 100°C 下干燥 2 小时, 接着在 700°C 下于空气中焙烧 2 小时。

向打浆罐中加入 4.7 公斤高岭土, 加入 6 公斤水后打浆, 然后向打浆罐中加入 11.9 公斤的拟薄水铝石、724 克氯化稀土, 打浆 3 小时后, 加入 3.1 公斤 37 重% 的盐酸, 搅拌 1 小时后, 在 70°C 下老化 2 小时, 然后加入铝溶胶 15.87 公斤, 打浆 1 小时。

将焙烧 2 小时后的含磷 REHY 分子筛与 1 公斤 REHY 分子筛 (RE_2O_3 含量为 3.4 重%, 长岭催化剂厂生产)、667 克 MFI 结构分子筛 (Na_2O 含量 3.2 重%, 硅铝比 33, 长岭催化剂厂生产)、7 公斤水加入另一打浆罐, 打浆 2 小时后, 加入到第 2 步提到的打浆罐中, 再打浆均质 5 小时, 然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂在 60°C 下在滤机上用以单质磷计为 1.2 重% 的磷酸溶液进行洗涤, 过滤后, 100°C 下干燥, 即得含磷分子筛催化剂 L。

催化剂 L 的组成为: 高岭土 22.4%、来自拟薄水铝石的氧化铝 23.1%、来自铝溶胶的氧化铝 18.6%、Y 型分子筛 27.0%、MFI 结构分子筛 3.7%、 RE_2O_3 2.8%、 P_2O_5 2.4%。

实例 13

将以单质磷量计,含磷 100g/l 的 50 升磷酸与氨水混合溶液加入 250 公斤(以干基重计)润湿的经洗涤的 REHY(RE_2O_3 含量为 6.0 重%),长岭催化剂厂生产)分子筛后,混匀搅拌 5 小时,于 100℃下干燥 2 小时,接着在 500℃下于空气中焙烧 4 小时。

向打浆罐中加入 252 公斤高岭土,加入 400 公斤水后打浆,然后向打浆罐中加入 450 公斤的拟薄水铝石和 20 升 300 克/升的氯化稀土,打浆 2 小时后,加入 126 公斤 37 重%的盐酸,搅拌 1 小时后,在 75℃下老化 2 小时。

将铝溶胶 300 公斤、焙烧 4 小时后的含磷 REHY 沸石加入到第 2 步提到的打浆罐中,再打浆均质 5 小时,然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂在 60℃下在滤机上用以单质磷计为 1.0 重%的磷酸溶液进行洗涤,过滤后,100℃下干燥,即得含磷分子筛催化剂 M。

催化剂 M 的组成为:高岭土 30.5%、来自拟薄水铝石的氧化铝 22.4%、来自铝溶胶的氧化铝 9.0%、Y 型分子筛 33.5%、 RE_2O_3 2.5%、 P_2O_5 2.1%。

实例 14-26 说明本发明提供的裂化方法。

实例 14-25

催化剂 A-L 经 800℃、100%水蒸气老化 4 小时后在固定流化床上进行反应,反应条件和结果见表 1。

实例 26

在上海炼油厂工业装置上以常规工业用催化剂 M'进行裂化反应,与本发明提供的以 M 为催化剂的方法进行对比。结果见表 2。从表 2 可以看出汽油烯烃含量较现有技术下降 6-10 个百分点。

表 1

实例编号	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
所用催化剂	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
反应条件 (温度, °C \ 空速, 小时 \ 剂油比 \ 反应原料组成)	500 / 10 / 6 / 80 % 管输油 + 20 % 减压渣油	520 / 20 / 5 / 80 % 管输油 + 30 % 减压渣油	500 / 30 / 4 / 80 % 管输油 + 20 % 减压渣油	505 / 15 / 3 / 80 % 管输油 + 30 % 减压渣油	500 / 15 / 5 / 80 % 管输油 + 30 % 减压渣油	535 / 10 / 8 / 80 % 管输油 + 20 % 减压渣油	515 / 25 / 7 / 80 % 管输油 + 30 % 减压渣油	500 / 20 / 5 / 80 % 管输油 + 20 % 减压渣油	505 / 20 / 6 / 80 % 管输油 + 20 % 减压渣油	500 / 25 / 5 / 80 % 管输油 + 30 % 减压渣油	515 / 15 / 7 / 80 % 管输油 + 30 % 减压渣油	510 / 15 / 7 / 80 % 管输油 + 20 % 减压渣油
产物分布, 重 %	15.2	16.6	15.5	15.0	16.3	16.2	17.2	15.6	17.1	15.4	17.9	17.5
气体	48.2	49.4	49.5	50.2	49.0	47.9	48.5	48.8	47.8	49.2	48.3	47.9
汽油	20.8	20.2	21.1	19.9	18.7	19.4	18.3	21.3	21.0	20.6	17.8	19.5
轻柴油	5.8	5.6	5.1	5.8	6.3	6.9	7.0	5.0	5.5	6.0	7.3	6.2
焦炭	24.2	25.8	24.6	25.5	25.1	23.2	22.8	24.3	23.7	26.0	21.9	23.0

表 2

操作条件	M	M'
提升管温度, °C	505	515
反应压力, MPa	0.177	0.178
剂油比	7.28	7.12
产率分布, m%		
干气	4.3	3.79
液化气	18.63	15.44
汽油	44.69	44.14
柴油	21.15	22.57
油浆	1.73	4.64
焦炭	9.00	8.92
损失	0.50	0.50
转化率	77.12	72.79
总液收	84.47	82.15
转化率/焦炭	8.57	8.16
精制汽油中烯烃含量	30.00	37.89
精制汽油中烯烃含量, v%	34.40	43.80